

## JP5179034

Publication Title:

METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF BASE MATERIAL

Abstract:

Abstract of JP 5179034

(A) Translate this text PURPOSE:To obtain an article such as contact lens having excellent hydrophilic nature, slightly staining, showing sufficient resistance to allowing to stand and washing, not releasing a thin film by subjecting the surface of a base material to plasma polymerization treatment in combination with inorganic oxide thin film formation treatment. CONSTITUTION:The surface of a base material is subjected to at least one of plasma polymerization treatment with an unsaturated compound containing oxygen atom and/or nitrogen atom and one with a mixed gas of an unsaturated compound and oxygen and/or nitrogen and an inorganic oxide thin film is formed to give a base material having a hydrophilic coating film in a state wherein the surface of the base material is partially or totally coated with a plasma polymerization film and part of the remaining base material is directly coated with the inorganic oxide thin film or the base material is coated with the polymerization film in a discontinuous state. The inorganic oxide is silicon oxide or aluminum oxide and has &gt;=99.99% purity.

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許公開番号

特開平5-179034

(43)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup> C 0 8 J 7/18 7/04	識別記号 庁内整理番号 7258-4F T 7258-4F	F I	技術表示箇所
--	--	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数1(全11頁)

(21)出願番号	特願平3-337947	(71)出願人	000094178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成3年(1991)11月28日	(72)発明者	伊藤 俊男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	二宮 利幸 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	安田 健二 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁護士 藤沢 俊明

(54)【発明の名称】 基材の表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 基材の表面処理により、親水性および耐久性に優れ、且つ多様な特性、機能を有する物品を形成する。

【構成】 酸素原子および/または酸素原子を含有する不飽和化合物によるアブズマ重合処理並びに不飽和化合物と酸素および/または酸素との混合ガスによるアブズマ重合処理の少なくとも1種のアブズマ重合処理を基材表面に行なったのち、無機酸化物薄膜を形成する工程を含み、それによりアブズマ重合物が基材表面の一部または全部を被覆しているとともに、無機酸化物薄膜が基材表面の残りの少なくとも一部を直接被覆しているかおよび/または前記アブズマ重合物を不連続に被覆している物品を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素原子および/または窒素原子を含有する不飽和化合物によるアスズ重合処理並びに不飽和化合物と酸素および/または窒素との混合ガスによるアスズ重合処理の少なくとも1種のアスズ重合処理を基材表面に行なったのち、無機酸化物薄膜を形成する工程を含み、それによりアスズ重合膜が基材表面の一部または全部を被覆しているとともに、無機酸化物薄膜が基材表面の残りの少なくとも一部を直接被覆しているかおよび/または前記アスズ重合膜を不連続に被覆している物品を形成することを特徴とする、基材の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アスズ重合膜が基材表面の一部または全部を被覆しているとともに、無機酸化物薄膜が基材表面の残りの少なくとも一部を直接被覆しているかおよび/または前記アスズ重合膜を不連続に被覆している物品を形成することからなる、基材表面に親水性被膜を形成する表面処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、基材の表面改質には物理的、電気的、化学的、機械的等のすべてにわたる数多くの技術が採用されており、また基材材料及び処理材料についても、低分子および高分子、また天然および合成を含む有機物質、無機物質、金属あるいはそれらの混合物等、野しい数にのぼっている。そのうち、基材に親水性を付与する表面改質は、接着性、印刷性、染色性、帯電防止性、防曇性、防油性、耐汚染性、さらには生体適合性あるいは生体親和性を改良する技術として、広く採用されており、そのための技術手段は(イ)親水性材料による被覆、塗装、積層等による処理、(ロ)酸化物、火災等による酸化や化学反応による親水性官能基の導入、(ハ)親水性モノマーによるグラフト重合、(ニ)反応性雰囲気下での放電等によるアスズ処理、(ホ)真空蒸着、スパッタリング、イオンプレATING等による親水性薄層形成のように多岐にわたっている。しかしながら、上記(イ)では、基材表面と親水性材料との間の結合が弱く、両者の界面で分離し易いばかりか、被覆層の膜厚を薄くするに限度があり、基材本来の特性が十分確保できるとは言えなかった。上記(ロ)はクロム酸等の酸化剤、空気中の酸素等による酸化処理、あるいは電圧によってカルギンシル基等の親水性官能基を導入するものであるが、処理可能な基材または反応試料との組合せが限られるのみならず、効果も一時的であって、例えば空気中にもばらばら放置しただけで処理効果は損なわれるという欠点があった。上記(ハ)はアクリル酸、アクリルアミド等の親水性モノマーをグラフト重合するものであるが、グラフト重合膜が柔らかいため、

例えば洗浄を繰り返すことにより、親水性被覆膜が次第に剥離する等の耐久性に欠点があった。上記(ニ)は酸素、窒素等の非反応性ガス雰囲気下でアスズにより処理して親水性官能基を導入したり、あるいは含酸素、含酸素、含窒素等の官能基を有する親水性アスズ重合膜を形成するものであるが、これらも、上記(ロ)と同様空気中で放置するだけで親水性が低下したり、あるいは基材とアスズ重合膜との間の付着性が十分でない等の耐久性に問題があり、またアスズ重合膜の形成速度が数分/秒程度と小さく、生産性が乏しいなどの欠点があった。さらに上記(ホ)は無機酸化物、金属、場合により有機物を蒸着源あるいはターゲットとしてそれらの薄層を基材表面に形成するものであり、特に無機酸化物の場合には薄層の硬度が大きく耐摩耗性、耐熱性等に優れたものであるが、基材との接着性あるいは付着性が十分でないため繰り返し使用している間に基材から剥離してしまうなどの問題があった。しかも従来の基材の表面処理技術では、所要箇所に連続した被覆膜を形成することだけが要望されていたため、処理された基材の特性、機能等は基本的に基材あるいは処理期の選択に依存して変えられるに過ぎず、多様な特性、機能等を有する物品を提供する方法としては不十分なものであった。

【0003】 一方、上記アスズ重合膜および無機酸化物薄膜に見られる欠点を解消するため、まず基材表面に有機モノマー等によるアスズ重合処理を行って有機ポリマー層を形成し、についてアスズ重合条件下で無機酸化物等を蒸着して有機質-無機質複合膜を形成する方法が提案されている(特開昭56-147829号公報)。しかしながら、この方法は有機質-無機質複合層を形成する工程の前制が困難であるとともに、必ずしも最外層が十分な親水性を有するとは言い難いものであった。しかもこの方法も、有機ポリマー層および有機質-無機質複合層がともに基材上に連続して存在するものであり、上記した多様な特性、機能等を有する物品を提供できるとは言えなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明が解決しようとする課題は、十分に高親水性を有し且つ耐久性にも優れた被覆膜を有するのみならず、多様な特性、機能等を有する有用な物品を効率的に製造する新規な方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明における上記課題を解決するための手段は、基材の表面処理において、酸素原子および/または窒素原子を含有する不飽和化合物によるアスズ重合処理並びに不飽和化合物と酸素および/または窒素との混合ガスによるアスズ重合処理の少なくとも1種のアスズ重合処理を基材表面に行なったのち、無機酸化物薄膜を形成する工程を含み、それによりアスズ重合膜が基材表面の一部または全部を被覆

[illegible]

ロビン-1-オール、アリルアルコール、ジビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、エトキシエチレン、メトキシアセチレン、エトキシアセチレン、フラン、2-メチルフラン、3-ペンテン-2-オン、プロピオールアルデヒド、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオン酸、4-ペンテン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸ヘキサフルオロプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸トリフルオロエチル、メタクリル酸ヘキサフルオロプロピル等の酸基原子含有不飽和化合物、ビリジン、ニトロエチレン、アリルアミン、ピロール、ヒコリン等の窒素原子含有不飽和化合物である。

【0008】さらに、本発明において酸素および/または窒素と混合して使用される不飽和化合物は、脂肪族および/または芳香族の炭素-炭素不飽和結合を有する、プラズマ重合条件下でガス化あるいは蒸気化できる化合物であり、前記脂肪族不飽和結合は二重結合あるいは三重結合であることができる。また脂肪族および/または芳香族の不飽和結合は1分子中に2以上存在することもある。このような不飽和化合物の例には、リ）前記イ）へ）に挙げた酸素原子および/または窒素原子を有する不飽和化合物のほか、X）エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、2-メチル-2-ブテン、1,3-ブタジエン、1,3,5-ヘキサトリエン、2-ビニル-1,3-ブタジエン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1,4-ペンタジエン等の鎖状炭化水素類、ル）ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、シクロペンテン、シクロブタジエン、シクロヘキセン、ヒネン等の環状炭化水素類が挙げられる。好ましい不飽和化合物は、鎖状炭化水素類では、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等、環状炭化水素類では、ベンゼン、トルエン、シクロペンテン等である。

【0009】本発明において使用される前記不飽和化合物並びに酸素および/または窒素は、極純のものでもよいが、水素、二酸化炭素、一酸化炭素、アルゴン、ヘリウム、空気等の他のガス成分が全体の10モル%以下混合することができる。

【0010】前記不飽和化合物と酸素および/または窒素との混合比は、酸素および/または窒素に対する不飽和化合物の容積比として通常0.05〜1.0であるが、好ましい混合比は0.2〜4.0である。混合比が0.05未満では無機炭化物薄膜の基材との密着性が乏しくなり、また1.0を超えると基材に着色を生じ易くなる。

【0011】本発明においては、酸基原子および/または窒素原子を含有する不飽和化合物によるプラズマ重合

処理あるいは不飽和化合物と酸素および/または窒素との混合ガスによるプラズマ重合処理をそれぞれ単独で行なうことができ、またこれらの2つのプラズマ重合処理を組み合わせて実施することもできる。例えば、酸素原子および/または窒素原子を含有する不飽和化合物、他の不飽和化合物並びに酸素および/または窒素をすべて含む混合ガスによるプラズマ重合処理を行なうことができ、また酸素および/または窒素と混合して使用される不飽和化合物自体が酸基原子および/または窒素原子を含有する不飽和化合物である場合には、結果的に両プラズマ重合処理が同時に行なわれることになる。これにせよ、本発明によるプラズマ重合処理により、酸基原子および/または窒素原子含有鎖性基を有する親水性重合膜が形成されることになる。

【0012】つぎに、本発明においてプラズマ重合膜が形成された基材を被覆するのに使用される無機炭化物は、処理生成物の機械的、特性、用途等に近づく種々選択できるが、一般に周期律表11〜V11族元素の炭化物、ガラス等が使用される。好ましい無機炭化物は前記周期表11〜V11族元素の炭化物であり、その例には酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化ヒ素、酸化ゲルマニウム、酸化銅、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化タングステン等が挙げられる。とくに酸化ヒ素および酸化アルミニウムが好ましい。また無機炭化物の場合、薄膜の親水性、耐久性等の観点から高純度（例えば純度99.99%以上）のものが好ましい。これらの無機炭化物はどれも親水性薄膜をもたらすものである。

【0013】本発明においては、以上に説明した材料を使用しても2段階からなる工程により基材を表面処理するが、以下にそれらの処理条件及び処理装置について説明する。まず酸基原子および/または窒素原子を含有する不飽和化合物によるプラズマ重合処理並びに不飽和化合物と酸素および/または窒素との混合ガスによるプラズマ重合処理の少なくとも1種のプラズマ重合処理に際しては、酸基原子および/または窒素原子を含有する不飽和化合物の場合、該不飽和化合物をガスとして、あるいは常圧で非ガス状態で蒸気化して、また不飽和化合物と酸素および/または窒素との混合ガスの場合、該不飽和化合物を必要ならば蒸気化して酸素および/または窒素と混合して、あるいは混合しないで別々に、真空室からなる処理系にそれぞれ供給される。処理電圧は通常でも交流でもよい。処理条件は通常のプラズマ重合処理におけるものと同様であり、とくに限定されるものがないが、例えば真空度が0.01〜1.0 Torr、交流の場合の周波数が50〜500MHz、放電電力が0.2〜1000W、重合時間が30秒〜数分であるが、また基材温度は、処理中の基材の変質を避けるため100℃以下とすることが好ましい。交流の場合、

10 MHz程度以下の周波数では電極を処理装置の内部に配置することもできるが、数MHz以上の高周波、マイクロ波を用いる場合は、処理系から電極系への影響を取り除き、真空装置に電極端子を取り付ける必要がないなどの理由から、外部電極方式が好ましい場合もある。この外部電極方式では、プラズマへのエネルギー供給は容量結合あるいは誘導結合によって行われるが、強力な電磁波が放出されやすいので、一般に電磁気シールドを施すことが好ましい。さらにプラズマは磁場の影響を強く受けるので、処理系に磁場をかけ、それによりプラズマを局在させて安定な放電を行わせることもできる。本発明による表面処理の対象となる基材は一般に誘電体であるので、とくに有機ポリマーからなる基材の場合には電荷の蓄積による絶縁破壊を避けるよう配慮することが望ましく、そのためには、放電周波数を比較的高くするとか放電電流を小さくする等の方法を講ずることができよう。

【0104】本発明におけるプラズマ重合処理はバッチ式でも、半連続式でも、また連続式でも実施できる。バッチ式の場合のプラズマ重合処理室（即ち真空室）は1室あるいは2以上の室から構成することができ、後者はプラズマ重合処理の手続段階（例えば基材を洗浄するなどの、スパッタエッチングやプラズマ処理等）をプラズマ重合処理とは別室で実施することができる。半連続式は一般に基材がプラズマ重合領域を移動するものであるが、このプラズマ重合領域は、例えど基材がフィルムの場合送り出し室や取り出し室と同一であっても別であってもよい。連続式は基本的にはプラズマ重合処理領域が真空室となっており、基材の送り出し、取り出し、取り出し等の付帯設備が真空室外（即ち真空中）にあるものである。この連続式は付帯設備が真空中にあるためのプラズマ重合を中断しないで基材を取り扱える利点がある。これら半連続および連続式は基材が連続体（フィルム、膜物等）であっても多数の単体（レンズ、板材等の成形品）であっても適用することができる。またバッチ式と同様に、予めスパッタエッチングやプラズマ処理を行なった基材を洗浄しておくこともできる。本発明において使用することができるプラズマ重合処理装置の具体例は、例えば特公平3-29084号公報および特開第9-223933号公報に記載されている。

【0105】本発明によるプラズマ重合処理は、基材（例えばフィルム、シート、レンズ等）の全ての表面に対して実施することができるが、一般には基材の主要表面（例えばレンズの場合では、前面および/または後面）にだけ実施される。特定の主要表面だけにプラズマ重合処理する場合には、通常他の主要表面をマスクすることが必要となる。本発明におけるプラズマ重合領域は基材表面の一部または全部を被覆しているが、その例の場合であっても、基材表面上に連続して存在することができ、あるいは不連続に存在することができる。この場合、プラズマ重合領域は基体表面の海上に基体上に分散した海島構造をとるが、膜厚を厚くするに従って海島が連結してプラズマ重合領域が連続部分となり、さらに膜厚を厚くすると基材表面全体が連続したプラズマ重合領域で覆われることになる。したがって、連続して存在するプラズマ重合領域は一般に膜厚が比較的高い場合に形成され、不連続なプラズマ重合領域は一般に膜厚が比較的薄い場合に形成される。しかしながら本発明においては、プラズマ重合領域の膜厚自体は特に限定されるものではなく、通常採用される膜厚（一般に5000Å以下）の範囲内から適宜に選定することができるともである。プラズマ重合領域が連続膜から不連続膜に移行する膜厚は使用成分、処理条件等によって変わらう一般には言えないが、一般に1500Å以下の膜厚では不連続なプラズマ重合領域が形成しやすくなる。また本発明における不連続なプラズマ重合領域は、基材表面に微細な孔の空いたマスク、ネット等を被覆してプラズマ重合処理することによっても形成することができるものである。

【0106】つきに本発明における第2段階、即ち無機酸化物薄膜を形成する方法について、説明する。この段階においては、好ましくは高純度の前記した無機化合物を無電離あるいはターゲットとして使用して、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の通常の薄膜化技術により薄膜を形成する。真空蒸着法は真空室内で蒸発源である無機酸化物を加熱あるいは電子線照射により蒸発させ、この無機酸化物蒸気は一般に蒸発源と対向配置される基材表面上に凝縮させることにより薄膜を形成するものである。イオンプレーティング法はアルゴン等の非反応性ガス雰囲気下にある真空室内で、蒸発源である無機酸化物を（陽極）と基材（陰極）との間に高電圧の直流電圧を印加して両極間にグロー放電を起こさせ、その状態で無機酸化物を加熱蒸発させてイオン化させ、電界により加速して基材表面に打ち込み無機酸化物薄膜を形成するものである。またスパッタリング法はアルゴン等の非反応性ガス雰囲気下または酸素、アンモニア等の反応性ガス雰囲気下にある真空室内で、ターゲットとなる無機酸化物と基材との間に高電圧直流電圧あるいは高周波電圧を印加することにより、加速されたガスイオンにより無機酸化物をプラズマ状態で放出させ、基材表面上に凝縮させることにより無機酸化物薄膜を形成するものである。なおスパッタリング法では、処理空間内に存在する電子が陽極よりターゲットに戻るよう真空室内に磁場を印加しておくこともできる。

【0107】本発明における無機酸化物薄膜の前記は、既にプラズマ重合処理された基材に対して行なうが、その無機酸化物薄膜は、基材表面の殆どもしくは一部（即ち基材表面のうちプラズマ重合膜で被覆されていない領域の一部または全部）を直接被覆しているかおよび/または基材表面上に形成されたプラズマ重合膜を不連続

統に被覆している。この無機酸化物薄膜も、プラズマ重合膜と同様に、連続膜あるいは不連続膜として存在することができ、また無機酸化物薄膜が形成される面は、プラズマ重合処理された側の基材表面とすることも、未だプラズマ重合処理されていない側の基材表面とすることも、さらにはこれらの両表面とすることもできる。不連続な無機酸化物薄膜は、プラズマ重合膜の場合と同様に海島構造と考えることができるものである。

【01018】本発明における無機酸化物薄膜の厚厚は30～2000Åであることが好ましい。厚厚が30Å未満では基材表面の親水性が不十分となる傾向があり、また2000Åを超えると無機酸化物薄膜が割断しやすくなり、コンタクトレス等のように拡散等のガス透過性が要求される基材の場合には、その透過性を損なうおそれがあるからである。不連続な無機酸化物薄膜の形成は、一般に該薄膜の厚厚を比較的に薄く、好ましくは100Å以下とすることにより達成されるものであるが、また不連続な無機酸化物薄膜はプラズマ重合処理した基材の表面所定箇所には割断穴の空いたマスク、ネット等を被せて薄膜形成することによっても得ることができる。後者の場合には、薄膜を不連続とするために膜厚がとくに制限されることはない。

【01019】ここで、本発明における無機酸化物薄膜の被覆形態を、最も一般的に2つの主要表面を有する基材に基づいて説明する。まず基材の形態の主要表面（即ち、1つの主要表面）に等目とする。プラズマ重合膜の被覆形態には、（1）当該主要表面の一部のみを被覆している場合と（2）当該主要表面全体を被覆している場合との2つのことがある。前記（1）の場合、無機酸化物薄膜は当該主要表面を連続または不連続に被覆することができる。そして（1-1）無機酸化物薄膜が連続して基材主要表面を被覆するときは、一般に無機酸化物薄膜が基材表面上のプラズマ重合膜が存在する領域からプラズマ重合膜が存在しない領域にかけて主要表面全体を被覆することになり、また（1-2）無機酸化物薄膜が基材主要表面を不連続に被覆するときは、一般に、プラズマ重合膜が存在する領域およびプラズマ重合膜が存在しない領域をわけて、主要表面上に無機酸化物薄膜がランダムに形成されることになる。この（1-2）のケースでは、場合により、例えば疎水性の基材表面の一部を露出あるいは残存させておき、疎水性表面と親水性表面とを併せて2つの物品を製造することもできる。前記（2）の場合、（2-1）無機酸化物薄膜が当該主要表面上のプラズマ重合膜を不連続に被覆することになる。

【02020】つぎに、基材の一方の主要表面がプラズマ重合膜で被覆されているが、他方の主要表面がプラズマ重合膜で被覆されていない場合に基づき、これらの2つの主要表面を関連づけて説明すると、この場合のプラズマ重合膜の被覆形態には、（3）片方の主要表面を不連続に被覆している場合と（4）片方の主要表面全体を被

覆している場合との2つがある。前記（3）の場合、連続した無機酸化物薄膜は、（3-1）プラズマ重合膜で被覆された主要表面あるいは（3-2）プラズマ重合膜で被覆されない主要表面を被覆することができ、また不連続な無機酸化物薄膜は、（3-3）プラズマ重合膜で被覆された主要表面あるいは（3-4）プラズマ重合膜で被覆されない主要表面を被覆することができる。そして、前記（3-1）は前記（3-2）及び（3-4）と組合せることができ、前記（3-2）は前記（3-3）と組合せることができ、また前記（3-3）は前記（3-4）と組合せることができる。前記（4）の場合、無機酸化物薄膜は、連続膜としては、（4-1）プラズマ重合膜で被覆された主要表面のみ、あるいは（4-2）プラズマ重合膜で被覆されていない主要表面とプラズマ重合膜で被覆された主要表面との両面を被覆でき、そして不連続膜としては、（4-3）プラズマ重合膜で被覆された主要表面あるいは（4-4）プラズマ重合膜で被覆されていない主要表面を被覆することができる。そして、前記（4-1）は前記（4-3）と組合せることができ、また前記（4-3）は前記（4-4）と組合せることができる。前記（4-4）の場合には、連続無機酸化物薄膜がさらにプラズマ重合膜上に被覆していることもできる。

【02021】前記組合せのうち、例えば、（3-1）と（3-2）とを組合せた物品は、一方の主要表面に不連続なプラズマ重合膜が形成された基材の両面に対して、さらに連続無機酸化物薄膜を形成したものと考えることもでき、また（4-3）と（4-4）とを組合せた物品は、一方の主要表面に連続なプラズマ重合膜が形成された基材の両面に対して、さらに不連続無機酸化物薄膜を形成したものと考えることもできるものである。

【02022】さらに、プラズマ重合膜が基材の2つの主要表面の両方を連続あるいは不連続に被覆している場合も、上記と同様に考えることができるのであり、また3つ以上の主要表面を考慮しなければならない基材についても、プラズマ重合膜および無機酸化物薄膜全体の被覆形態は、上記と同様にして理解することができる。

【02023】本発明により基材が不連続に被覆される場合について、プラズマ重合膜と無機酸化物薄膜との配置関係を観点を変えて説明すると、プラズマ重合膜あるいは無機酸化物薄膜の形成時にマスク、ネット等を使用しない場合は、被覆膜が形成される領域を正確に位置することは困難であるが、例えばプラズマ重合膜も不連続である場合、不連続な無機酸化物薄膜が形成される領域はプラズマ重合膜で被覆された部分のみであることもでき、またプラズマ重合膜で被覆されない部分のみであることもできる。しかし通常の処理条件下では、内部部分においてランダムに無機酸化物薄膜が形成されると言える。プラズマ重合膜あるいは無機酸化物薄膜の形成時にマスク、ネット等を使用する場合は、それらの孔の位

置、大きさ、形等を調節することによって基本的には任意の領域に被覆膜を形成させることができる。したがって、例えばアズマ重合処理時にマスク、ネット等を使用して不連続な重合膜を形成させたときは、これらの孔の位置と無機酸化物薄膜形成時のマスク、ネット等の孔の位置とを適切に対応させることによって、両被覆膜の配置関係を調節することができる。

【0024】本発明により処理される基材表面の範囲や場所とはくに制限されるものではなく、アズマ重合膜あるいは無機酸化物薄膜で被覆することによる実用上のメリット等を考慮して適宜決定することができるものである。この場合、適当なマスク等を使用することにより、例えば基材の特定主要表面の限定された範囲（例えば、主要表面の半分）あるいは特定の場所だけにアズマ重合膜あるいは無機酸化物薄膜を形成することができる。さらに、本発明によるアズマ重合膜あるいは無機酸化物薄膜それぞれが基材の表面、後面と異なる2以上の主要表面上に存在する被覆形態は、単々の被覆形態に応じて、一部のアズマ重合処理あるいは無機酸化物薄膜の形成処理により達成でき、またこれらの処理を各主要表面に対して段階的に実施することによって達成することができる。そして、例えばアズマ重合膜が2以上の主要表面で被覆形態が相違する場合（即ち、一方の主要表面で連続して他方の主要表面では不連続である場合は）、各主要表面に対して段階的にアズマ重合処理を行なうか、または他方の主要表面にマスク等を被せて両主要表面同時にアズマ重合処理を行なう。これは無機酸化物薄膜の場合も同様である。

【0025】上記した本発明におけるアズマ重合膜並びに無機酸化物薄膜の被覆形態の例を、アズマ重合膜が基材の特定主要表面のみに形成された場合について、前面図で模式的に図1～図4に示す。図中、1は基材、2はアズマ重合膜、3、3'は無機酸化物薄膜である。図1は基材1の特定主要表面上に不連続アズマ重合膜2が形成され、さらにその上に連続無機酸化物薄膜3が形成された場合を、図2は基材1の一方の主要表面上に不連続アズマ重合膜2が形成されるとともに、その上に不連続無機酸化物薄膜3が形成され、且つ基材の他方の主要表面上に連続無機酸化物薄膜3'が形成された場合を、図3は基材1の特定主要表面上に連続アズマ重合膜2が形成され、且つその上に不連続無機酸化物薄膜3が形成された場合を、図4は基材1の一方の主要表面上に連続アズマ重合膜2と連続無機酸化物薄膜3とが形成され、且つ他方の主要表面上に不連続無機酸化物薄膜3'が形成された場合を、それぞれ示している。

【0026】これらの図示した物品の製造例を挙げると、図1の物品は、一方の主要表面に不連続アズマ重合膜2を形成したのち、連続無機酸化物薄膜3を形成することによって、図2の物品は、一方の主要表面にとも

に不連続アズマ重合膜2と無機酸化物薄膜3とを段階的に形成したのち、他方の主要表面に連続無機酸化物薄膜3'を形成することによって、図3の物品は、一方の主要表面に連続アズマ重合膜2を形成したのち、さらに不連続無機酸化物薄膜3を形成することによって、また図4の物品は、一方の主要表面にともに連続したアズマ重合膜2と無機酸化物薄膜3とを段階的に形成したのち、他方の主要表面に不連続無機酸化物薄膜3'を形成することによって、それぞれ製造することができる。あるいは、図2および図4の物品は、予め他方の主要表面に連続または不連続な無機酸化物薄膜3'を形成させた基材に対して、本発明を実施したものと考えることもできる。なお前述したように、図4の物品から他方の主要表面上にある不連続無機酸化物薄膜3'を取り除いたものは、本発明では製造されないことに留意すべきである。また、図1～図4に示した被覆形態はあくまで模式的な図に限定して示したものであり、実際の被覆形態は、層々の膜の被覆層数、被覆場所、形状、膜厚等の数多くの要素が複雑に組合されたものとなるのであって、図示したものよりもさらに複雑且つ変化に富んでいることは理解されなければならない。

【0027】さらに本発明においては、酸触媒原子および/または塩素原子を含有する不飽和化合物によるアズマ重合処理並びに不飽和化合物と酸触媒原子および/または塩素との混合ガスによるアズマ重合処理の少なくとも1種のアズマ重合処理、あるいは無機酸化物薄膜の形成を繰り返すことにより、3層以上の多層構造を得ることができる。例えば無機酸化物薄膜を単独では膜厚が500Å以上になると、とくに柔軟な基材に被覆した場合、薄膜にクラック等が生じやすいため問題があるが、無機酸化物薄膜をさらにアズマ重合膜で被覆した3層以上の多層構造とすることにより、無機酸化物薄膜の膜厚が比較的厚い場合のクラック等の発生を防止することができる。このような3層以上の多層構造においては、3層目以降のアズマ重合膜あるいは無機酸化物薄膜の膜厚、それらが存在する状態（連続、不連続）や範囲等は、とくに制限されるものではない。

【0028】以上詳述したように、本発明においては、アズマ重合膜と無機酸化物薄膜とを有する基材を多様な形態、構造等で得ることができるものである。したがって本発明により製造される物品の特性、機能等も多様性を有する。これは、本発明により達成される顕著な効果の1つである。本発明により製造される物品特有の特性、機能等について主なもの挙げると、次の通りである。即ち、基材表面に形成されたアズマ重合膜が酸触媒原子および/または塩素原子含有特性性を有するため、アズマ重合膜上に位置する無機酸化物薄膜が塩素に付着し耐久性に優れたものとなる。また基材の主要表面に形成されたアズマ重合膜および/または無機酸化物薄膜が不連続で且つ親水性の基材表面が露出している物品



では、親水性表面と疎水性表面とが適度に分布したものととなり、例えばアルミニムの吸着能が高くなり、抗血栓性や生体適合性に優れたものとなる。しかも、例えばコンタクトレンズの場合、その前面（フロントカーブ面）に無機酸化物薄膜を形成し、後面（ベースカーブ面）にアズマ重合膜を形成することにより、前面への涙成分や塵等の汚れの付着、面着等を防止できるとともに、角膜の動きに適切に対応できるものとなることができ、さらに本発明により3層以上に被覆された物では、比較的膜厚の厚い無機酸化物薄膜の場合であっても、クラック等の発生を防止でき、耐久性の優れたものとなる。

【0029】本発明により製造される物品は、その材質や被覆形態と優れた特性から、コンタクトレンズを始めとする各種の人工臓器、器官、細胞培養用材料、外科、看護用具等の幅広い分野において好適に使用することができるものがある。

【0030】

【実施例】つぎに実施例および比較例により、本発明の実施態様並びに効果をさらに具体的に説明する、

実施例1

平行平板型電極を有する内容積1.60リットルのアズマ重合装置を用い、その中央の支持台上に幅10mm、長さ30mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート（PMMA）基材を保持し、装置内を0.03Torrの真空度に戻し、アクリル酸とアルゴンの等モル混合ガスを20cc/分の流量で導入し、高周波電源を使用し10分間放電させて、基材の両面にアズマ重合処理を行なった。ここで処理された基材両面は、膜厚約100Åのアズマ重合膜を有し、且つ島状の未被覆部が残存していた。ついで、マグネトロ型低温高速スパッタリング装置を用いて、酸化注素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力80Wで基材の片面に1分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理された基材片面は、膜厚約100Åの酸化注素薄膜を有し、且つ島状の未被覆部が残存していた。得られた基材について、処理直後、空气中に3ヶ月放置後およびスポンジテスト後について、水の接触角を測定した。スポンジテストでは、基材の片面を両面接着テープで試料台に固定し、水を含んだスポンジに1Kgの荷重をかけて基材の他方の表面を直後に100回（組し、前後それぞれ5回にカウント）拂った。測定結果を表1に示す。

【0031】実施例2

実施例1と同様に平行平板型電極を有するアズマ重合装置を用い、その中央の支持台上に非含水ソフトコンタクトレンズ（（株）リッキーコンタクトレンズ製ソフィア）を保持し、アズマ重合装置内を0.03Torrの真空度に戻し、アクリル酸とアルゴンの等モル混合

ガスを20cc/分の流量で導入し、高周波電源を使用し10分間放電させて、コンタクトレンズの両面にアズマ重合処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約100Åのアズマ重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。ついで、マグネトロ型低温高速スパッタリング装置を用いて、酸化注素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力40Wでコンタクトレンズの両面にそれぞれ1分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約40Åの酸化注素薄膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。その後さらに、0.05Torrの真空度に戻ったアズマ重合装置を使用して、アクリル酸とアルゴンの等モル混合ガスを20cc/分の流量で導入し、高周波電源を使用して10分間放電させて、コンタクトレンズの両面にアズマ重合処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約100Åのアズマ重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。ついで酸化注素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力80Wでコンタクトレンズの前面のみに1分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約100Åの酸化注素薄膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。得られたコンタクトレンズについて、実施例1と同様に水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。処理されたコンタクトレンズは、前面、後面とも極めて水濡れ性が良好で、3ヶ月経過後も汚れた箇所は全く見られず、また角膜上での動きも良好であった。

【0032】実施例3

実施例1と同様に平行平板型電極を有するアズマ重合装置を用い、その中央の支持台上に実施例2と同様の非含水ソフトコンタクトレンズを保持し、アズマ重合装置内を0.05Torrの真空度に戻し、アクリル酸とアルゴンの等モル混合ガスを20cc/分の流量で導入し、高周波電源を使って20分間放電させて、コンタクトレンズの両面にアズマ重合処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約180Åのアズマ重合膜で全面が被覆されていた。ついでマグネトロ型低温高速スパッタリング装置を用いて、酸化注素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力60Wでコンタクトレンズの前面に1分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ前面は、膜厚約60Åの酸化注素薄膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。得られたコンタクトレンズについて、実施例1と同様に水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。処理されたコンタクトレンズは、前面、後面とも極めて水濡れ性が良好で、3ヶ月経過後も汚れた箇所は全く見られず、また角膜上での動きも良好であった。

## 【0033】実施例4

平行平板型電極を有するプラズマ重合装置を用い、その中央の支持台上に10mm、長さ30mm、厚さ0.5mmのポリメチルメタクリレート(PMMA)基材を保持し、プラズマ重合装置内を0.03Torrの真空度に保ち、エナレンと酸素とをそれぞれ10cc/分の流量で装置内へ導入し、高周波電源を使用して10分間放電させて、基材の両面にプラズマ重合処理を行なった。ここで処理された基材両面は、膜厚約100Åのプラズマ重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。ついでマグネトロン型低温高周波スパッタリング装置を用いて、酸化アルミニウムをターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力60Wで基材の片面に2分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理された基材片面は、膜厚約80Åの酸化アルミニウム薄膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。得られた基材について、実施例1と同様にして水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。

## 【0034】実施例5

実施例1と同様に平行平板型電極を有するプラズマ重合装置を用い、その中央の支持台上に実施例2と同様の非含水フットコンタクトレンズを保持し、プラズマ重合装置内を0.05Torrの真空度に保ち、4-メチル-1-ペンテンを10cc/分の流量、酸素を1.5cc/分の流量で導入し、高周波電源を使用して10分間放電させて、コンタクトレンズの両面にプラズマ重合処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約100Åのプラズマ重合膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。ついでマグネトロン型低温高周波スパッタリング装置を用いて、酸化珪素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力60Wでコンタクトレンズの両面にスパッタリング処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約40Åの酸化珪素薄膜を有し、且つ島状の未被覆部を残存していた。得られたコンタクトレンズについて、実施例1と同様に水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。処理されたコンタクトレンズは、前面、後面とも水濡れ性が極めて良好であり、3

ヵ月経過後も汚れの痕跡は全く見られず、また角膜上での動きも良好であった。

## 【0035】実施例6

実施例1と同様に平行平板型電極を有するプラズマ重合装置を用い、その中央の支持台上に実施例1と同様のPMMAを保持し、装置内を0.03Torrの真空度に保ち、エナレン3モルおよび酸素1モルの割合で混合した混合ガスを20cc/分の流量で導入し、高周波電源を使用して30分間放電させて、基材の両面にプラズマ重合処理を行なった。ここで処理された基材両面は、膜厚約240Åのプラズマ重合膜で全面が被覆されていた。ついで、マグネトロン型低温高周波スパッタリング装置を用いて、酸化珪素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力40WでPMMA基材の片面に5分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理された基材片面は、膜厚約200Åの酸化珪素薄膜で全面が被覆されていた。得られた基材について、実施例1と同様にして酸化珪素薄膜面の水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。

## 【0036】比較例

実施例1と同様のマグネトロン型低温高周波スパッタリング装置を用い、酸化珪素をターゲット材料とし、アルゴンガスを流して、処理圧力0.05Torr、出力80Wで、実施例2と同様の非含水フットコンタクトレンズの両面に2分間スパッタリング処理を行なった。ここで処理されたコンタクトレンズ両面は、膜厚約200Åの酸化珪素薄膜で全面が被覆されていた。得られたコンタクトレンズについて、実施例1と同様に水の接触角を測定した。その結果を表1に示す。処理されたコンタクトレンズは前面、後面とも水濡れ性は良好であったが、3ヵ月経過後の表面に汚れが認められ、この汚れは洗浄剤で洗浄しても除去できなかった。この3ヵ月経過後のコンタクトレンズ表面の内面観測では部分的に水はききが認められるとともに、顕微鏡観測では表面に微細なひび割れ、欠損が認められ、酸化珪素薄膜が基材表面から剥がれていることが明らかとなった。

## 【0037】

## 【表1】

水の接触角

	未処理	処理直後	空气中3ヶ月 放置後	スポンジテスト後
実施例1	66度	24度	28度	32度
2	95度	24度	26度	30度
3	95度	26度	28度	32度
4	66度	25度	36度	34度
5	95度	24度	27度	28度
6	66度	22度	24度	30度
比較例	95度	24度	45度	65度

(注) 1. 実施例2、3、5および比較例は、コンタクトレンズの  
前面について測定。

2. 実施例1、4、6は、スパッタリング処理面について測定。

【0038】表1から明らかなように、本発明により表面処理された基材はいずれも初期水濡れ性に優れ、しかも空气中に3ヶ月放置後並びに通常の使用条件をはるかに越える過酷なスポンジテスト後であっても十分な親水性を保持しているのに対して、無機酸化物質層のみを形成した比較例では、処理表面の空气中3ヶ月放置後及びスポンジテスト後の水濡れ性の低下が著しい。これは、同様の無機酸化物質層を外周被覆層として有する場合であっても、本発明のように予めプラズマ重合膜を形成させることにより、該無機酸化物質層の耐久性が顕著に改善されることを示している。

【0039】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、プラズマ重合処理と無機酸化物質層の形成とを組み合わせ、且つ基材表面の少なくとも一部をプラズマ重合膜により被覆するとともに、基材表面の残りの少なくとも一部を無機酸化物質層により直接被覆するかおよびまたはプラズマ重合膜を無機酸化物質層により不連続に被覆することによって、良好な親水性を有するとともに、汚れが付着し難く且つ空气中放置や繰り返し洗浄にも十分耐えることができ、また長期間の使用しても基材と被覆膜との密着が十分保たれる等、優れた物品を製造することができる。しかも本発明においては、プラズマ重合処理

と無機酸化物質層の形成とを適切に組合せて実施することにより、例えばコンタクトレンズの場合には眼の動きへの対応性に優れ、また抗血栓性や生体適合性が良好な親水性と疎水性とがバランスした基材表面を効率よく達成できるのみならず、比較的に高い無機酸化物質層を形成した場合でも十分な耐久性を持たせることができる等、優れた特性を備えた多様な物品を効率よく製造できるものである。本発明により製造される物品は、種々の人工臓器・器官、組換え用器具材、外科・看護器具等のほか、表面が親水性であることが望まれる他の一般器具・器材として、好適に使用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】基材の特定主要表面上に不連続プラズマ重合膜と連続無機酸化物質層とが形成された、本発明による物品の模式断面図である。

【図2】基材の一方の主要表面上に不連続プラズマ重合膜と不連続無機酸化物質層が形成され、且つ他方の主要表面上に連続無機酸化物質層が形成された、本発明による物品の模式断面図である。

【図3】基材の特定主要表面上に連続プラズマ重合膜と不連続無機酸化物質層が形成された、本発明による物品の模式断面図である。

【図4】基材の一方の主要表面上に連続プラズマ重合膜と連続無機酸化物薄膜とが形成され、且つ他方の主要表面上に不連続無機酸化物薄膜が形成された、本発明による物品の模式断面図である。

- |    |         |
|----|---------|
| 1  | 基材      |
| 2  | プラズマ重合膜 |
| 3  | 無機酸化物薄膜 |
| 3' | 無機酸化物薄膜 |

